

DOCKET NO.: 255449US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takeshi KUMAGAI et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/00206

INTERNATIONAL FILING DATE: January 14, 2003

FOR: CVD METHOD AND APPARATUS FOR FORMING SILICON-CONTAINING
INSULATING FILM

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

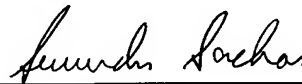
COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-005827

DAY/MONTH/YEAR
15 January 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/00206.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

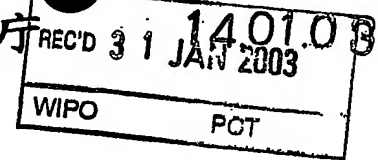
Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/500150

Rec'd PCT JPO 3/00206
12 JUL 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月15日

出願番号

Application Number:

特願2002-005827

[ST.10/C]:

[JP2002-005827]

出願人

Applicant(s):

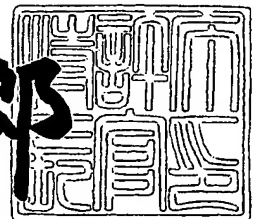
東京エレクトロン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2002年10月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3081381

【書類名】 特許願

【整理番号】 JPP011099

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 熊谷 武司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 加藤 寿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 李 鎮秀

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東
京エレクトロン株式会社内

 【氏名】 真久 眞吾

【特許出願人】

 【識別番号】 000219967

 【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

 【代表者】 東 哲郎

【代理人】

 【識別番号】 100090125

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 浅井 章弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049906

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105400

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法及び成膜装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 真空引き可能になされた処理容器内に処理ガスを供給して被処理体の表面にシリコン含有膜を形成する成膜方法において、

前記処理容器内に炭化水素ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 2】 前記炭化水素ガスは、前記処理容器内へ供給される直前に所定の温度まで予備加熱されることを特徴とする請求項 1 記載の成膜方法。

【請求項 3】 前記予備加熱の温度は、500～1000℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の成膜方法。

【請求項 4】 前記処理容器が、この中に 170 枚程度の被処理体を収容できる大きさの場合には、前記炭化水素ガスの最大流量は略 200 s c c m 程度であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 5】 前記シリコン含有膜は、シリコン酸化膜、或いはシリコン窒化膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 6】 前記炭化水素ガスは、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群より選択される 1 または 2 以上のガスであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の成膜方法。

【請求項 7】 被処理体に対してシリコン含有膜を堆積させるために、

真空引き可能になされた処理容器と、

前記処理容器内で前記被処理体を保持する被処理体保持手段と、

前記被処理体を加熱する加熱手段と、

前記処理容器内に必要な処理ガスを供給するガス供給手段と、

を備えた成膜装置において、

前記ガス供給手段は、前記処理容器内に炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給系を有することを特徴とする成膜装置。

【請求項 8】 前記炭化水素ガス供給系は、これに流れる前記炭化水素ガスを所

定の温度に予備加熱する予備加熱部を有することを特徴とする請求項7記載の成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成膜方法及び成膜装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、半導体集積デバイスを形成するために、そのデバイス中の絶縁膜としては、 SiO_2 、PSG (Phospho Silicate Glass)、P (プラズマ) - SiO 、P (プラズマ) - SiN 、SOG (Spin On Glass)、 Si_3N_4 (シリコン窒化膜) 等が用いられる。

半導体ウエハの表面に上述したようなシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を形成するには、成膜ガスとしてモノシラン (SiH_4) やジクロルシラン (SiH_2Cl_2) 等のシラン系ガスを用いて熱CVD (Chemical Vapor Deposition) により成膜する方法が知られている。

具体的には、例えばシリコン酸化膜を堆積する場合には、 $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}$ 、或いはTEOS (テトラエチルオリソシリケート) + O_2 等のガスの組み合わせで熱CVD (Chemical Vapor Deposition) によりシリコン酸化膜を形成している。また、シリコン窒化膜を堆積する場合には、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ 或いは $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NH}_3$ 等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン窒化膜を形成している。

【0003】

ところで、半導体集積回路の配線等の更なる高微細化及び高集積化に伴って、上述したような絶縁膜もより薄膜化されており、しかも、熱CVDの成膜処理時の温度に関しても、下層にすでに形成されている各種の膜の電機的特性を維持する必要から、より低温化が進んでいる。

この点に関して、膜種にもよるが、例えばシリコン窒化膜を熱CVDにより堆積する場合、従来にあっては760℃程度の高温でこのシリコン窒化膜の堆積を

行っていたが、最近にあっては600℃程度まで温度を下げて熱CVDにより堆積する場合もある。そして、周知のように、半導体集積回路を形成する場合、導電層や上述したような絶縁層を相互に積層しつつ、しかもパターンエッチングを行いながら多層構造とする。

【0004】

ところで、上述したような絶縁層を形成した後に、この上に別の薄膜を形成する場合には、上記絶縁層の表面が有機物やパーティクル等の汚染物が付着している可能性があるので、この汚染物を除去する目的で、上記半導体ウエハを希フッ酸等のクリーニング液に浸漬させて上記絶縁膜の表面をエッチングすることによりこの表面を非常に薄く削り取り、これにより上記汚染物を除去するクリーニング処理が行われる場合がある。

しかしながら、この場合、上記絶縁膜を例えば760℃程度の高温で成膜した場合には、このような高温の熱CVDで形成した絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり小さいので、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができる。

【0005】

これに対して、上記絶縁膜を例えば600℃程度の低い温度で成膜した場合には、このような低温の熱CVDで形成した絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり大きいので、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られる場合が発生し、クリーニング処理時の膜厚の制御性が劣ってしまう、といった問題があった。

本発明は、以上のような問題点に着目し、これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明の目的は、比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる成膜方法及び成膜装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートについて鋭意研究し

た結果、絶縁膜中に炭素成分を積極的に含有させることにより、クリーニング時のエッチングレートを小さく抑制することができる、という知見を得ることにより本発明に至ったものである。

請求項 1 に係る発明は、真空引き可能になされた処理容器内に処理ガスを供給して被処理体の表面にシリコン含有膜を形成する成膜方法において、前記処理容器内に炭化水素ガスを供給するようにしたことを特徴とする成膜方法である。

これによれば、シリコン含有膜の成膜時に炭化水素ガスを併せて供給することにより、シリコン含有膜中に炭素成分を含ませることができ、これにより、比較的低温で成膜を行ってもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることが可能となる。

【 0 0 0 7 】

この場合、例えば請求項 2 に規定するように、前記炭化水素ガスは、前記処理容器内へ供給される直前に所定の温度まで予備加熱される。

これによれば、供給される炭化水素ガスを予備加熱することにより活性化されて、シリコン含有膜中により多くの炭素成分を含ませることができ、従って、クリーニング時のエッチングレートをより小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を更に向上させることが可能となる。

この場合、例えば請求項 3 に規定するように、前記予備加熱の温度は、5 0 0 ～ 1 0 0 0 ℃ の範囲内である。

また、例えば請求項 4 に規定するように、前記処理容器が、この中に 1 7 0 枚程度の被処理体を収容できる大きさの場合には、前記炭化水素ガスの最大流量は略 2 0 0 s c c m 程度である。

【 0 0 0 8 】

また、例えば請求項 5 に規定するように、前記シリコン含有膜は、シリコン酸化膜、或いはシリコン窒化膜である。

また、例えば請求項 6 に規定するように、前記炭化水素ガスは、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンよりなる群より選択される 1 または 2 以上のガスである。

請求項 7 に係る発明は、上記方法発明を実施するための装置発明であり、すな

わち、被処理体に対してシリコン含有膜を堆積させるために、真空引き可能になされた処理容器と、前記処理容器内で前記被処理体を保持する被処理体保持手段と、前記被処理体を加熱する加熱手段と、前記処理容器内に必要な処理ガスを供給するガス供給手段と、を備えた成膜装置において、前記ガス供給手段は、前記処理容器内に炭化水素ガスを供給する炭化水素ガス供給系を有することを特徴とする成膜装置である。

この場合、例えば請求項 8 に規定するように、前記炭化水素ガス供給系は、これに流れる前記炭化水素ガスを所定の温度に予備加熱する予備加熱部を有する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係る成膜方法及び成膜装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

図 1 は本発明方法を実施するための成膜装置を示す構成図である。

この成膜装置 2 は、例えば Si_2Cl_6 と NH_3 ガスとを用いてシリコン含有膜としてシリコン窒化膜を堆積する際に炭化水素ガスを供給して膜中に炭素成分を含有させるものである。そのために、まず、この成膜装置 2 は、筒体状の石英製の内筒 4 とその外側に所定の間隙 10 を介して同心円状に配置した石英製の外筒 6 とよりなる 2 重管構造の処理容器 8 を有しており、その外側は、加熱ヒータ等の加熱手段 12 と断熱材 14 を備えた加熱炉 16 により覆われている。上記加熱手段 12 は断熱材 14 の内面に全面に亘って設けられている。

【0010】

この処理容器 8 の下端は、例えばステンレススチール製の筒体状のマニホールド 18 によって支持されており、内筒 4 の下端は、マニホールド 18 の内壁より内側へ突出させたリング状の支持板 18A により支持され、このマニホールド 18 の下方より多数枚の被処理体としての半導体ウエハ W を多段に載置した被処理体保持手段としての石英製のウエハポート 20 が昇降可能に挿脱自在になされている。本実施例の場合において、このウエハポート 20 には、例えば 150 枚程度の直径が 200 mm の製品ウエハと 13 枚程度のダミーウエハとを略等ピッチで多段に支持できるようになっている。すなわち、ウエハポート 20 には全体で

163枚程度のウエハを収容できる。

【0011】

このウエハポート20は、石英製の保温筒22を介して回転テーブル24上に載置されており、この回転テーブル24は、マニホールド18の下端開口部を開閉する蓋部26を貫通する回転軸28上に支持される。

そして、この回転軸28の貫通部には、例えば磁性流体シール30が介設され、この回転軸28を気密にシールしつつ回転可能に支持している。また、蓋部26の周辺部とマニホールド18の下端部には、例えばＯリング等よりなるシール部材32が介設されており、容器内のシール性を保持している。

【0012】

上記した回転軸28は、例えばポートエレベータ等の昇降機構34に支持されたアーム36の先端に取り付けられており、ウエハポート20及び蓋部26等を一体的に昇降できるようになされている。また、上記マニホールド18の側部には、内筒4と外筒6の間隙10の底部から容器内の雰囲気気を排出する排気口38が設けられており、この排気口38には、図示しない真空ポンプ等を介設した真空排気系が接続されている。

上記マニホールド18の側部には、内筒4内に所定の処理ガスを供給するためのガス供給手段40が設けられる。具体的には、このガス供給手段40は、成膜ガス供給系42と酸化もしくは窒化ガス供給系44と、本発明の特徴とする炭化水素ガス供給系46とよりなり、各ガス供給系40、42、44は、マニホールド18の側壁を貫通して設けられた直線状の成膜ガスノズル48、酸化もしくは窒化ガスノズル50及び炭化水素ガス供給ノズル52をそれぞれ有している。

【0013】

そして、各ガスノズル48、50、52にはマスフローコントローラのような流量制御器54、56、58をそれぞれ介設した成膜用ガス流路60、酸化もしくは窒化用ガス流路62及び炭化水素用ガス流路64がそれぞれ接続されており、成膜ガス、酸化もしくは窒化ガス及び炭化水素ガスをそれぞれ流量制御しつつ供給できるようになっている。ここでは、例えば成膜ガスとして Si_2Cl_6 が用いられ、窒化ガスとしては NH_3 ガスが用いられ、そして、炭化水素ガスとし

ては C_2H_6 （エタン）ガスが用いられる。尚、酸化ガスとしては N_2O ガスや O_2 ガス等が用いられる場合もある。そして、上記炭化水素用ガス流路64には、予備加熱部66が介設されている。この予備加熱部66は、例えば外部に加熱ヒータ等を巻回してなる石英容器内に石英粒を充填して構成されており、これに流れる炭化水素ガスであるエタンガスを予備加熱してこれを活性化し得るようになっている。これにより、上記予備加熱部66内に流れるエタンガスを所定の温度に加熱し得るようになっている。

ここで、本実施例では処理容器8の内筒4の内径は240mm程度、高さは1300mm程度の大きさであり、処理容器8の容積は略110リットル程度である。

【0014】

次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる本発明の成膜方法について説明する。

まず、ウェハがアンロード状態で成膜装置が待機状態の時には、処理容器8内はプロセス温度、例えば500℃程度に維持されており、常温の多数枚、例えば150枚の製品ウェハWと20枚のダミーウェハ等が載置された状態のウェハボート20を処理容器8内にその下方より上昇させてロードし、蓋部26でマニホールド18の下端開口部を閉じることにより容器内を密閉する。

そして、処理容器8内を真空引きして所定のプロセス圧力、例えば27Pa程度に維持すると共に、ウェハ温度を上昇させて成膜用のプロセス温度、例えば600℃程度に安定するまで待機し、その後、所定の成膜ガスである Si_2Cl_6 ガスと窒化ガスである NH_3 ガスと炭化水素ガスである C_2H_6 ガスを、それぞれ流量制御しつつガス供給手段40の各ノズル48、50、52から供給する。ここで本発明の特徴として、 C_2H_6 ガスはノズル52の直前の炭化水素用ガス流路64に介設した予備加熱部66により、供給直前に所定の温度、例えば600～1000℃の範囲内で加熱して活性化してもよいし、或いは加熱しなくてもよい。このように予備加熱されず、或いは予備加熱されて活性化された C_2H_6 ガスは処理容器8の下部に供給されて Si_2Cl_6 ガス及び NH_3 ガスと混合して、処理空間Sを上昇しつつ反応して、ウェハWの表面にシリコン窒化膜の薄膜

を堆積することになる。

【0015】

この処理空間Sを上昇した処理ガスは、処理容器8内の天井部で折り返して内筒4と外筒6との間の間隙10を流下し、排気口38から外へ排気されることになる。

ここで上述のように予備加熱部66における C_2H_6 ガスの加熱温度に関しては、下限値は、略500℃であり、上限値は特に限定されないが、後述するようにシリコン窒化膜のエッチングレートが飽和する温度、例えば略1000℃程度である。また、 C_2H_6 ガスの流量の上限値は特に限定されないが、後述するようにシリコン窒化膜のエッチングレートが飽和する流量、例えば略200sccm程度である。また、 Si_2Cl_6 ガスの流量は略30sccm程度、 NH_3 ガスの流量は略900sccm程度である。

【0016】

このように、 C_2H_6 ガスを予備加熱しないで処理容器8内へ供給することにより、或いは予備加熱して活性化させた状態で処理容器8内へ供給することにより、ウエハ表面に形成されるシリコン窒化膜中に炭素成分が含有された状態となる。このように、シリコン窒化膜中に炭素成分が含有されると、従来の成膜温度、例えば760℃程度よりも低い温度で成膜したにもかかわらず、この表面のクリーニング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートを小さくでき、この結果、クリーニング処理時にシリコン窒化膜が過度に削り取られることを防止して、この膜厚の制御性を向上させることが可能となる。

【0017】

特に、 C_2H_6 ガスを予備加熱すると、このガスが活性化されてその分だけ多量の炭素成分がシリコン窒化膜中に含有されるので、このシリコン窒化膜のエッチングレートを一層小さくすることができる。この場合、後述するように、シリコン窒化膜中の炭素成分の濃度をコントロールすることにより、所望のエッチングレートを得ることが可能となる。

ここで、 C_2H_6 ガスの流量、或いは予備加熱温度を種々変更して、その時のシリコン窒化膜中に含まれる炭素成分の濃度を評価したので、その評価結果につ

いて説明する。

【0018】

図2は C_2H_6 ガスの流量と炭素成分濃度との関係を示すグラフ、図3は C_2H_6 ガスの予備加熱温度と炭素成分濃度との関係を示すグラフである。ここでウエハ位置は、処理容器8（ウエハポート20）内を上下の方向に3つのゾーンに分割して、それぞれトップ、センタ、ボトムとして表しており、図1にも示すように例えばトップの領域にはウエハポート20の上部より1番目～60番目のウエハが属し、センタの領域には61番目～111番目のウエハが属し、ボトム領域には112番目～170番目のウエハが属している。

【0019】

まず、図2に示す場合は、プロセス温度は600℃、プロセス圧力は27Pa、 Si_2Cl_6 ガスの流量は30sccm、 NH_3 の流量は900sccmである。また、供給時の C_2H_6 の温度は1000℃で一定である。図2から明らかなように、ウエハ領域に関係なく、 C_2H_6 の流量を0～200sccmまで増加すると、この増加に従って、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度は略直線的に増加している。従って、 C_2H_6 の流量を増加する程、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度は増加することが判明する。

また、図3に示す場合は、プロセス温度は600℃、プロセス圧力は27Pa、 Si_2Cl_6 ガスの流量は30sccm、 NH_3 の流量は900sccm、 C_2H_6 の流量は200sccmである。そして、 C_2H_6 の予備加熱温度を500～1000℃まで変化させている。

【0020】

図3から明らかなように、 C_2H_6 の予備加熱温度が500～700℃の範囲ではシリコン窒化膜中の炭素含有濃度は、一部に誤差範囲内と思われる減少傾向は見られるものの、基本的には僅かずつ増加している。そして、予備加熱温度が700～900℃の範囲では炭素含有濃度は急激に増加している。そして、予備加熱温度が900～1000℃の範囲内では、炭素含有濃度は僅かずつ増加しているが、略飽和状態となってきた。従って、 C_2H_6 の予備加熱を行って、且つその温度を高くすればする程、炭素含有濃度をより高くできることが判明す

る。

この場合、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度をある程度以上に増加させるには、 C_2H_6 を予備加熱し、その温度を略 $500^{\circ}C$ 以上に設定するのがよく、また、略 $1000^{\circ}C$ で炭素成分濃度は略飽和するので、その上限値は略 $1000^{\circ}C$ 程度であることが判明する。

【0021】

以上の結果により、シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と希フッ酸 ($49\% HF : H_2O = 1 : 100$) に対するエッチングレートの評価したので、その評価結果について説明する。

図4はシリコン窒化膜中の炭素成分濃度と希フッ酸 ($49\% HF : H_2O = 1 : 100$) に対するエッチングレートの関係を示すグラフである。ここではシリコン窒化膜中の炭素含有濃度を $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ まで種々変更している。この時の成膜条件は、プロセス温度が $600^{\circ}C$ 、プロセス圧力が 27 Pa 、 Si_2Cl_6 の流量が 30 sccm 、 NH_3 の流量が 900 sccm 、 C_2H_6 の流量が 200 sccm である。また、エッチングレートに関しては、プロセス温度を $760^{\circ}C$ (従来の成膜温度) に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレートを基準、すなわち "1" とした時の比較値を正規化エッチングレートとして表している。

【0022】

図4から明らかなように、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、シリコン窒化膜中の炭素含有濃度を $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ まで増加すればする程、エッチングレートは直線的に低下しており、炭素含有濃度をコントロールすれば、この正規化エッチングレートを制御できることが判明する。特に、炭素含有濃度が $1 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ の時には正規化エッチングレートは略 "1" になっており、プロセス温度 $600^{\circ}C$ という低温で成膜したにもかかわらず、 $760^{\circ}C$ で成膜した従来のシリコン窒化膜と略同じエッチングレートにできることが判明する。

また、図4に示す結果を補完する目的で、 C_2H_6 の予備加熱温度と希フッ酸 ($49\% HF : H_2O = 1 : 100$) に対するエッチングレートの関係を評価し

たので、その評価結果について説明する。

【0023】

図5は、 C_2H_6 の予備加熱温度と希フッ酸（49%HF： $H_2O=1:100$ ）に対するエッチングレートの関係を記すグラフである。ここでは C_2H_6 の予備加熱温度を500～1000℃まで種々変更している。この時の成膜条件は、プロセス温度が600℃、プロセス圧力が27Pa、 Si_2Cl_6 の流量が30sccm、 NH_3 の流量が900sccm、 C_2H_6 の流量が200sccmである。また、エッチングレートに関しては、プロセス温度を760℃（従来の成膜温度）に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレートを基準、すなわち”1”とした時の比較値を正規化エッチングレートとして表している。

図5から明らかなように、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、予備加熱温度が500～700℃の範囲内では正規化エッチングレートは僅かずつ減少しているが、700～900℃の範囲内では正規化エッチングレートは急激に減少している。そして、予備加熱温度が900～1000℃の範囲内では正規化エッチングレートはまた僅かずつ減少しており、予備加熱温度が1000℃程度で正規化エッチングレートは略”1”になって飽和している。

【0024】

従って、 C_2H_6 の予備加熱温度を500～1000℃の範囲内でコントロールすることにより、正規化エッチングレートを1～8程度の範囲内で任意に選択できることが判明する。

また更に、図4に示す結果を補完する目的で、 C_2H_6 の流量（予備加熱有り／無し）と希フッ酸（49%HF： $H_2O=1:100$ ）に対するエッチングレートの関係を評価したので、その評価結果について説明する。

図6は C_2H_6 の流量（予備加熱有り／無し）と希フッ酸（49%HF： $H_2O=1:100$ ）に対するエッチングレートの関係を示すグラフである。ここでは C_2H_6 の流量を0～200sccmまで種々変更しており、その都度、 C_2H_6 を予備加熱しない場合（常温）と1000℃に予備加熱した場合の2種類についてシリコン窒化膜を成膜している。

【0025】

この時の成膜条件は、プロセス温度が 600°C 、プロセス圧力が 27Pa 、 Si_2Cl_6 の流量が 30sccm 、 NH_3 の流量が 900sccm である。また、エッチングレートに関しては、プロセス温度を 760°C （従来の成膜温度）に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレートを基準、すなわち“1”とした時の比較値を正規化エッチングレートとして表している。

図6から明らかなように、トップからボトムまでウエハ位置に関係なく、 C_2H_6 を予備加熱しないで常温で供給した場合には、 C_2H_6 の流量を $0\sim 200\text{sccm}$ まで増加しても、その正規化エッチングレートは $6\sim 7.5$ より $5.5\sim 7.0$ まで僅かしか低下しておらず、エッチングレート低下の効果は見られるが、その低下の程度は非常に少ないことが判明する。

【0026】

これに対して、 C_2H_6 を 1000°C に予備加熱してその流量を $0\sim 200\text{sccm}$ の範囲で変化させた場合には、トップからボトムまでのウエハ位置に関係なく、 C_2H_6 の流量が $0\sim 100\text{sccm}$ の範囲内では正規化エッチングレートは“ $6\sim 8$ ”から“ 2 ”程度まで急激に低下しており、そして、流量が $100\sim 200\text{sccm}$ の範囲では正規化エッチングレートは僅かずつ低下していることが判明する。そして、流量が 200sccm でエッチングレートの低下は略“1”になって飽和していることが判明する。

従って、 C_2H_6 の予備加熱温度を 1000°C に維持したまま、この流量を $0\sim 200\text{sccm}$ の範囲内でコントロールすることにより、正規化エッチングレートを $1\sim 8$ 程度の範囲内で任意に選択できることが判明する。

【0027】

尚、以上の実施例では3種類のガスをそれぞれ別系統で独立して処理容器8内へ供給したが、炭化水素ガスを Si_2Cl_6 ガス、或いは NH_3 ガスへ混合させた状態で供給するようにしてもよい。

また、以上の実施例では、シリコン含有膜として Si_2Cl_6 と NH_3 を用いてシリコン窒化膜を形成する際に、これと同時に炭化水素ガスを供給する場合、例にとって説明したが、他のガス種を用いてシリコン窒化膜を形成する場合、

例えば $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$ 或いは $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$ 等のガスの組み合わせで熱CVDによりシリコン窒化膜を形成する場合、或いはシリコン窒化膜に限らず、例えば $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}$ 、或いはTEOS（テトラエチルオリソシリケート）+ O_2 等のガスの組み合わせで熱CVD（Chemical Vapor Deposition）によりシリコン酸化膜を形成する場合にも、炭化水素ガスを併せて供給するという本発明を適用することができる。この場合、上記 N_2O ガスや O_2 ガスは酸化ガスとして用いられている。

【0028】

また、ここでは炭化水素ガスとしてパラフィン炭化水素のエタン（ C_2H_6 ）を用いたが、これに限定されず、メタン、プロパン、ブタン等の他のパラフィン系炭化水素を用いてもよいし、更にはパラフィン系炭化水素に限定されず、アセチレン、エチレン等のアセチレン系炭化水素等を用いてもよい。

また、ここでは成膜装置として縦型のバッチ式の成膜装置を例にとって説明したが、これに限らず、横型のバッチ式の成膜装置、或いは被処理体を1枚ずつ処理する枚葉式の成膜装置にも、本発明を適用することができる。

また、被処理体としては、半導体ウエハに限定されず、ガラス基板やLCD基板等にも、本発明を適用することができる。

【0029】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の成膜方法及び成膜装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。

請求項1、4～7に係る発明によれば、シリコン含有膜の成膜時に炭化水素ガスを併せて供給することにより、シリコン含有膜中に炭素成分を含ませることができ、これにより、比較的低温で成膜を行ってもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる。

請求項2、3、8に係る発明によれば、供給される炭化水素ガスを予備加熱することにより活性化されて、シリコン含有膜中により多くの炭素成分を含ませることができ、従って、クリーニング時のエッチングレートをより小さくでき、も

ってクリーニング時の膜厚の制御性を更に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明方法を実施するための成膜装置を示す構成図である。

【図 2】

C_2H_6 ガスの流量と炭素成分濃度との関係を示すグラフである。

【図 3】

C_2H_6 ガスの予備加熱温度と炭素成分濃度との関係を示すグラフである。

【図 4】

シリコン窒化膜中の炭素成分濃度と希フッ酸（49%HF： $H_2O=1:100$ ）に対するエッチングレートの関係を示すグラフである。

【図 5】

C_2H_6 の予備加熱温度と希フッ酸（49%HF： $H_2O=1:100$ ）に対するエッチングレートの関係を記すグラフである。

【図 6】

C_2H_6 の流量（予備加熱有り／無し）と希フッ酸（49%HF： $H_2O=1:100$ ）に対するエッチングレートの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 2 成膜装置
- 8 処理容器
- 12 加熱手段
- 20 ウエハポート（被処理体支持手段）
- 40 ガス供給手段
- 42 成膜ガス供給系
- 44 酸化もしくは窒化ガス供給系
- 46 炭化水素ガス供給系
- 60 成膜用ガス流路
- 62 酸化もしくは窒化用ガス流路
- 64 炭化水素用ガス流路

6 6 予備加熱手段

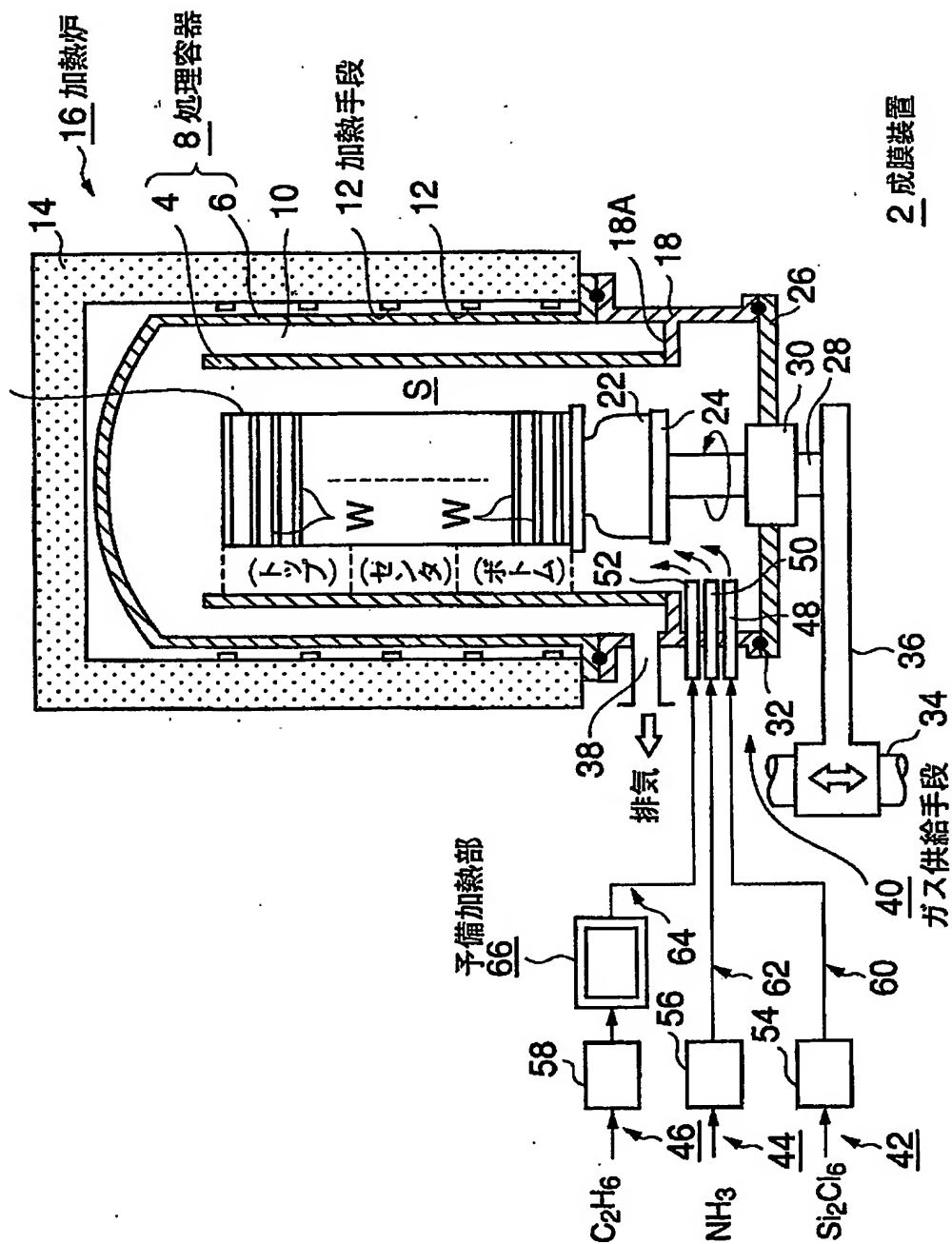
W 半導体ウェハ（被処理体）

【書類名】

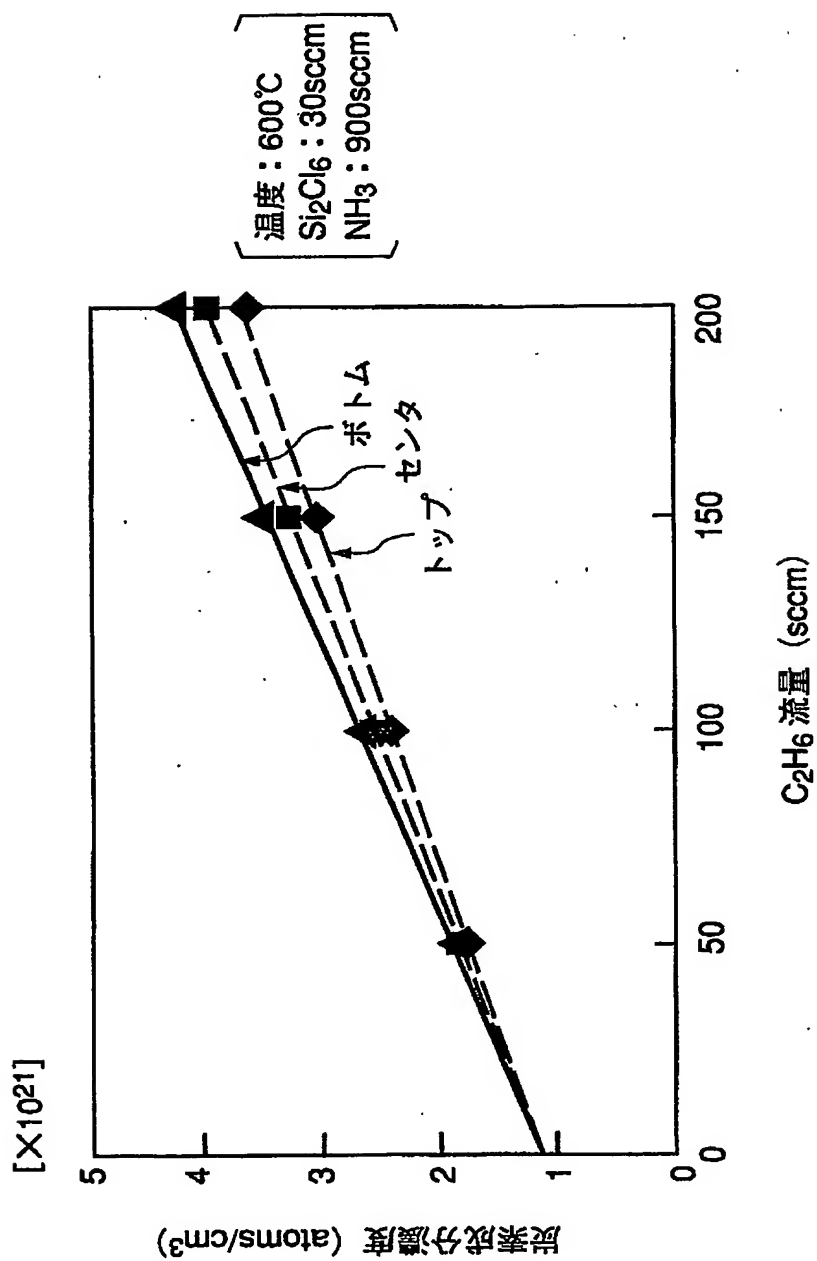
図面

【図 1】

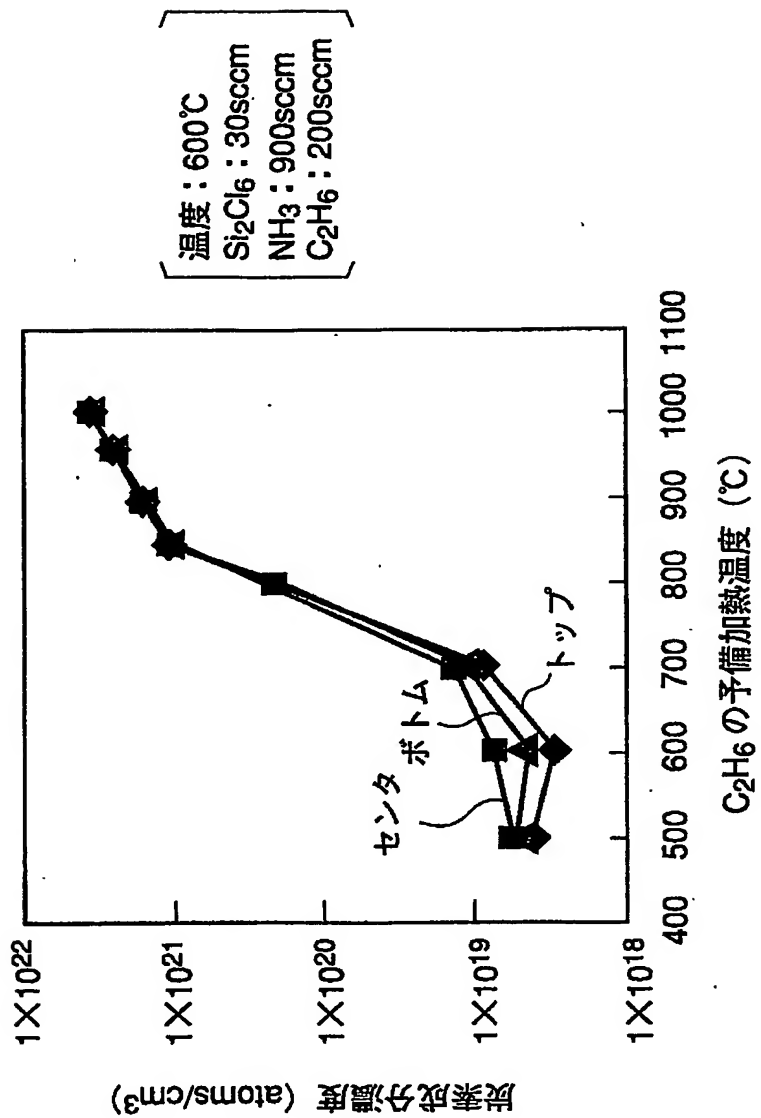
20 ウエハポート (被処理体支持手段)



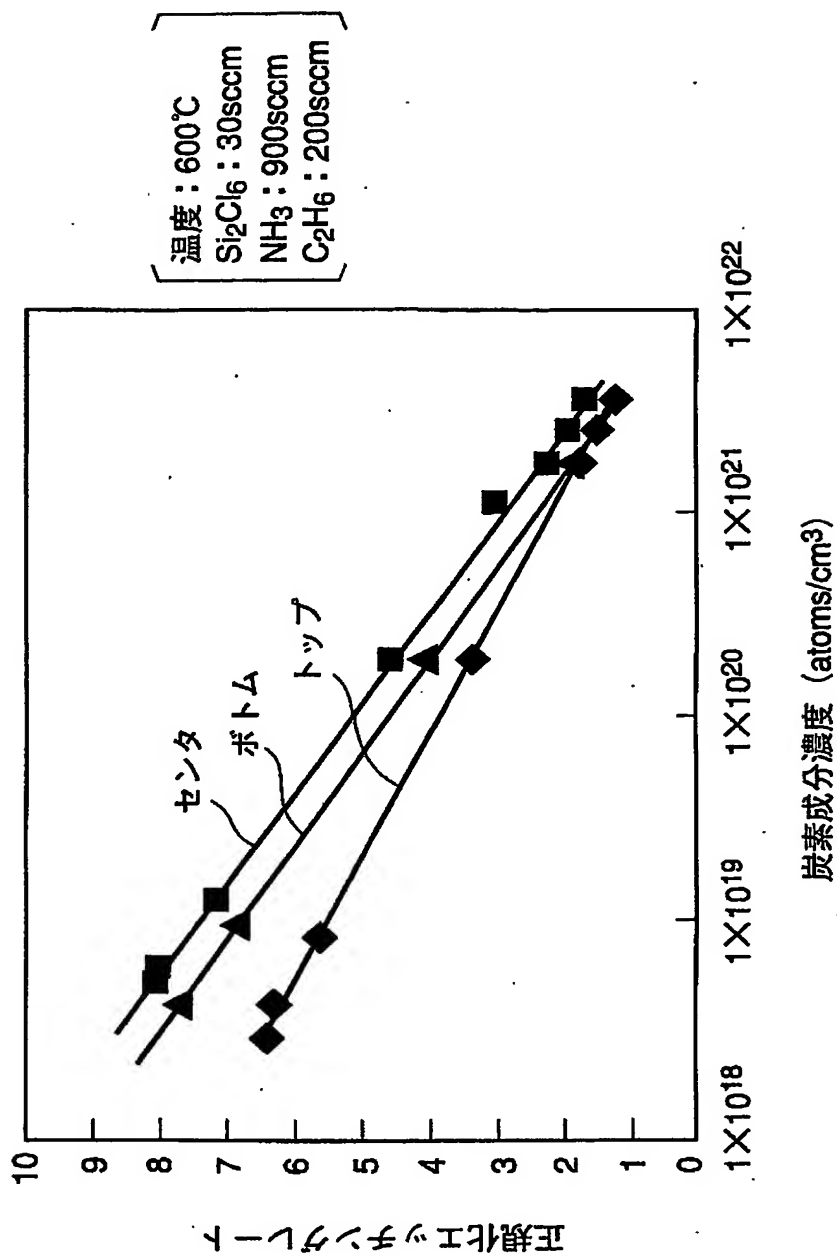
【図2】



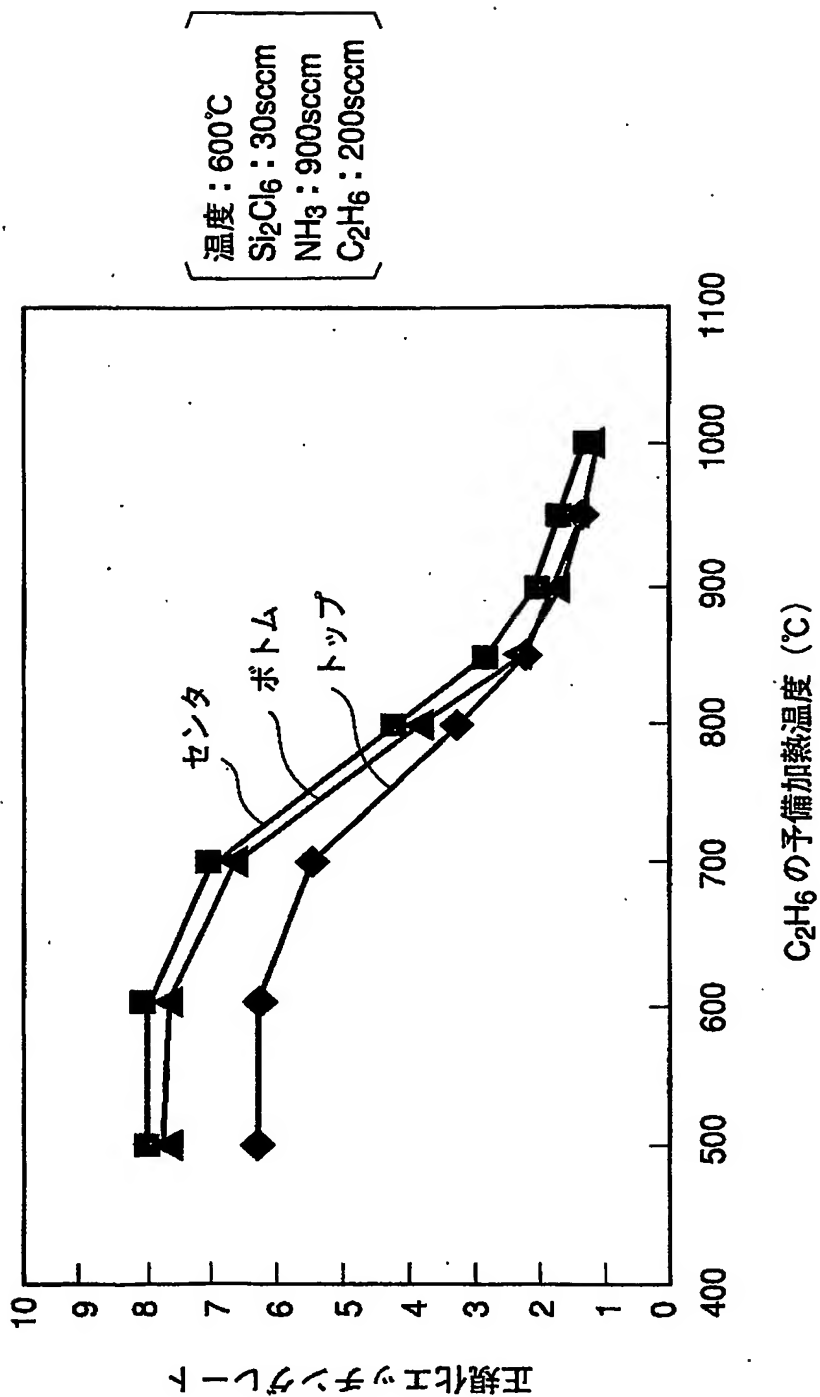
【図 3】



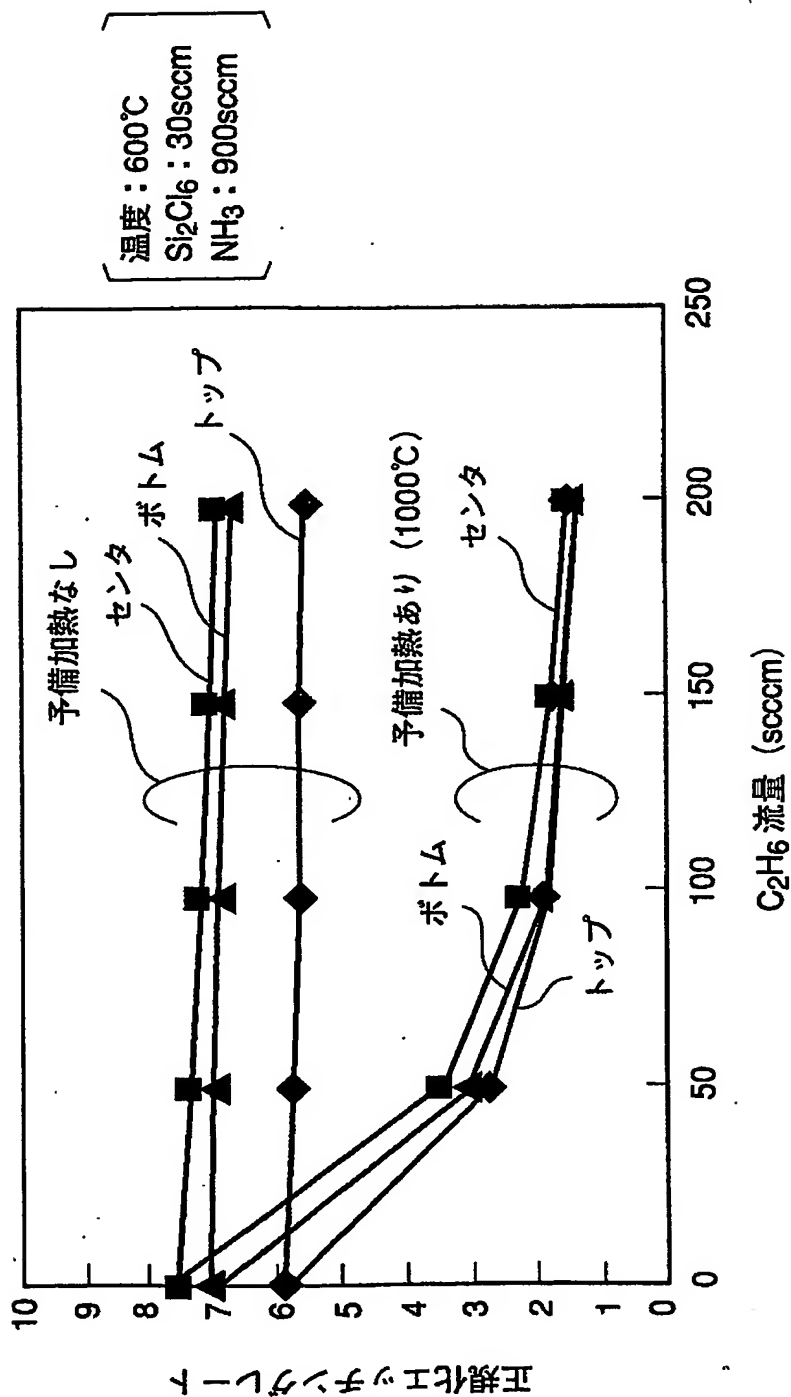
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的低温で成膜してもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくでき、もってクリーニング時の膜厚の制御性を向上させることができる成膜方法を提供する。

【解決手段】 真空引き可能になされた処理容器 8 内に処理ガスを供給して被処理体 W の表面にシリコン含有膜を形成する成膜方法において、前記処理容器内に炭化水素ガスを供給する。これにより、シリコン含有膜中に炭素成分を含ませることができ、もって、比較的低温で成膜を行ってもクリーニング時のエッチングレートを比較的小さくして、クリーニング時の膜厚の制御性を向上させる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-005827
受付番号	50200037412
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 1月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月15日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日	1994年 9月 5日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂5丁目3番6号
氏 名	東京エレクトロン株式会社